

19270 U.S. PTO  
10/768370

013004

IBM

Intellectual Property Network

To Search &amp; Research

[IPN Home](#) | [Search](#) | [Order](#) | [Shopping Cart](#) | [Login](#) | [Site Map](#) | [Help](#)

Patent Plaques



# JP8053468A2: ORGANOCOPPER COMPOUND FOR COPPER THIN FILM FORMATION BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF HIGH-VAPOR PRESSURE ORGANOMETAL

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#)

Country: JP Japan

Kind:

Inventor(s): SAI ATSUSHI  
UCHIDA HIROTO  
SAITOU NORIYASU  
SATO MASAMITSU  
OGI KATSUMIApplicant(s): MITSUBISHI MATERIALS CORP  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: Feb. 27, 1996 / Aug. 10, 1994

Application Number: JP1994000188347

IPC Class: C07F 7/08; C23C 16/18;

Abstract: **Purpose:** To obtain the subject compound expressed by a specific formula, liquid at room temperature or so, having stable vaporizing rate, excellent in the thermal stability in its vaporization, useful as a raw material for uniform, dense thin films made by MOCVD method, and also useful as e.g. a wiring material for semiconductor devices.**Constitution:** This compound is expressed by the formula (R1 is H or a 1-8C alkyl; R2 is a 1-4C alkyl; R3 and R4 are each a 1-8C straight chain fluoroalkyl; (n) is 1-3), e.g.

(butynyltrimethylsilylmethylacetylene) (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato)copper(I). It is recommended that this compound be obtained, for example, by the following process: butynyltrimethylsilylmethylacetylene followed by 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentadione are dripped into a suspension composed of cuprous oxide and dry methylene chloride followed by agitation for 4 h and then filtration, and the filtrate is then subjected to distillation at reduced pressures.  
COPYRIGHT: (C)1996,JPO

Other Abstract Info: DERABS C96-175719 DERC96-175719

Foreign References: (No patents reference this one)



Nominate this invention for the Gallery...


**Alternativ  
Searches**


  
Patent Number

  
Boolean Text

  
Advanced Text

**Browse**

  
U.S. Class  
by title

  
U.S. Class  
by number

**TDB**  
IBM Technical  
Disclosure Bulletin

[Privacy](#) | [Legal](#) | [IBM](#) | [Gallery](#) | [IP Pages](#) | [Advertising](#) | [FAQ](#) | [Contact Us](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-53468

(43)公開日 平成8年(1996)2月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 F 7/08

C

C 2 3 C 16/18

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-188347

(22)出願日 平成6年(1994)8月10日

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 齋 篤

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 齋藤 記庸

茨城県鹿島郡神栖町大字東深芝19-1 三  
菱マテリアル株式会社化成部鹿島分室内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

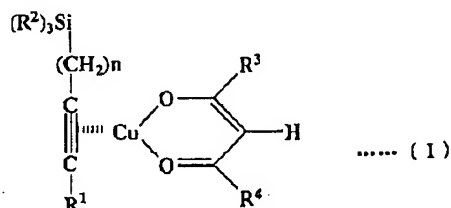
(54)【発明の名称】 蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物

(57)【要約】

【目的】 MOCVD法による銅薄膜の形成に際し、気化速度が均一で、気化の際の熱安定性に優れる銅薄膜形成用有機銅化合物を提供する。

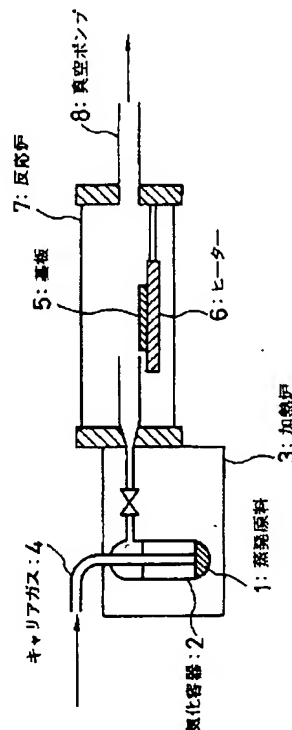
【構成】 下記式(1)で表されるMOCVD法銅薄膜形成用有機銅化合物。

【化5】



(R<sup>1</sup> はC1～C8のアルキル基又はH, R<sup>2</sup> はC1～C4のアルキル基, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> はC1～C8のフッ化アルキル基, nは1～3)

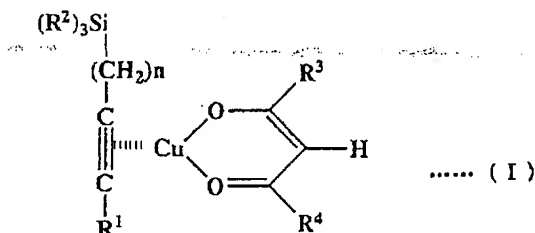
【効果】 Si(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>基の存在により、安定した気化速度を示す。アセチレン基とSi(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>基との間の-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-基の存在により、優れた揮発性、熱安定性を示す。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物。

## 【化1】



（ただし、上記（I）式中、 $R^1$  は水素或いは炭素数1～8の直鎖又は分岐状のアルキル基を示し、 $R^2$  は炭素数1～4の直鎖又は分岐状のアルキル基を示し、 $R^3$  及び $R^4$  は炭素数1～8の直鎖フッ化アルキル基を示す。 $n$ は1～3の整数である。）

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

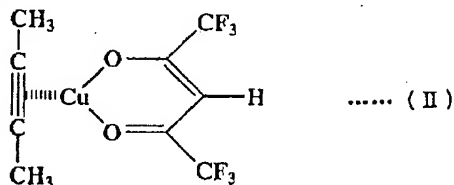
【産業上の利用分野】 本発明は蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物に係り、特に、半導体装置のコンタクト及び配線等の銅薄膜を有機金属化学蒸着法（Metalorganic Chemical Vapor Deposition：以下「MOCVD法」と称す。）により形成するに際して、蒸着原料として用いるのに適した有機銅化合物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、半導体装置のコンタクト及び配線等の各種銅薄膜をMOCVD法により形成するに際して用いられる蒸着原料としては、下記構造式（II）で表される（ $\eta^2$ -2-ブチン）（1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオナト）銅（I）（以下「（2-Bu）（hfac）Cu」と略記する。）からなる有機銅化合物が知られている。

## 【0003】

## 【化2】



【0004】 このような蒸着原料を用いてMOCVD法により銅薄膜を形成するには、例えば、図1の概略説明図に示す如く、反応炉7内に設けたヒーター6上に基板5を置き、一方、この反応炉7と接続して設けた加熱炉3内で、気化容器2内の上記有機銅化合物からなる蒸着原料1を気化させ、得られた蒸気を配管4から導入されるAr等のキャリアガスで反応炉7内に送給して拡散させ、加熱基板5上に銅を析出させる。なお、図中、8は真空引配管である。この方法は熱分解型MOCVD法と称される。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記の熱分解型MOCVD法の蒸着原料として従来用いられている前記構造式（II）で示される有機銅化合物は、気化の際の加熱温度に対する気化速度が不均一で、気化速度の正確な制御が困難であるために、基板表面上に形成される銅薄膜の堆積速度が不均一となるという欠点がある。

【0006】 このため、近年の半導体装置の高集積化のための薄膜化の傾向とも相まって、銅薄膜の均一かつ緻密な膜厚の制御が難しくなっているのが現状である。

【0007】 また、上記従来の有機銅化合物は、気化における加熱の際、図1の気化容器3内にて気化のみならず分解反応も生じ、その熱安定性にも問題があった。

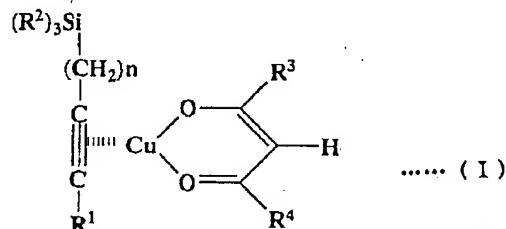
【0008】 本発明は上記従来の問題点を解決し、熱分解型MOCVD法等のMOCVD法による銅薄膜の形成に際し、気化速度が均一で、しかも気化の際の熱安定性に優れる銅薄膜形成用有機銅化合物を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の蒸気圧の高い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物は、下記一般式（I）で表されることを特徴とする。

## 【0010】

## 【化3】



【0011】 （ただし、上記（I）式中、 $R^1$  は水素或いは炭素数1～8の直鎖又は分岐状のアルキル基を示し、 $R^2$  は炭素数1～4の直鎖又は分岐状のアルキル基を示し、 $R^3$  及び $R^4$  は炭素数1～8の直鎖フッ化アルキル基を示す。 $n$ は1～3の整数である。）

即ち、本発明者らは上述の観点から、熱分解型MOCVD法を含め、その他のMOCVD法により銅薄膜を作製するに際して、気化速度が均一で、かつ気化の際の熱安定性に優れた高純度な銅薄膜形成用蒸着原料を見出すべく研究を行った結果、上記一般式（I）で表される有機銅化合物を蒸着原料として用いると、この蒸着原料は室温付近で液体で、かつ配位子としてアセチレン誘導体部分に導入されたトリアルキルシリル基により、前記構造式（II）で表される従来の有機銅化合物よりも、安定した気化速度を得ることが可能になると共に、三重結合上の炭素原子とアルキルシリル基上の珪素原子間に直鎖のアルキル基を有することで優れた揮発性及び熱安定性を示すという知見を得、本発明を完成させた。

【0012】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の有機銅化合物を示す前記一般式 (I) において、 $R^1$  としては、好ましくは水素、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、イソプロピル基等が挙げられる。

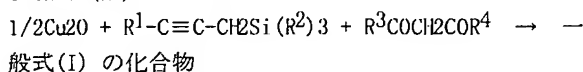
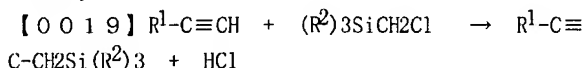
【0014】また、 $R^2$  としては、好ましくはメチル基、エチル基等が挙げられる。

【0015】 $R^3$ 、 $R^4$  としては、好ましくはトリフルオロメチル基、ヘptaフルオロプロピル基等が挙げられる。なお、 $R^3$ 、 $R^4$  は同一であっても異なっているが、好ましくは $R^3$ と $R^4$ は同一の置換基であることが望ましい。

【0016】また、 $n$  は1, 2, 3であることが好ましい。

【0017】本発明の有機銅化合物の具体例としては、後述の実施例の項に例示される(ブチニルトリメチルシリルメチルアセチレン) (1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオナト) 銅 (I) が挙げられる。

【0018】このような有機銅化合物は、後掲の実施例に示されるように、例えば次のような反応に従って合成される。



このような本発明の有機銅化合物は、従来の有機銅化合物と同様の操作で熱分解型MOCVD法等のMOCVD法による銅薄膜蒸着原料として用いることができる。

【0020】

【作用】本発明の銅薄膜形成用有機銅化合物は、アセチレン誘導体部分に導入されたトリアルキルシリル基の存在により、前記構造式 (II) で表される従来の有機銅化合物よりも安定した気化速度で気化し、また、三重結合上の炭素原子とアルキルシリル基上の珪素原子との間に挿入された直鎖のアルキル基の存在により優れた揮発性及び熱安定性を示す。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0022】実施例1

① 有機銅化合物の合成

*tert*-ブチルアセチレン26.7gに乾燥テトラヒドロフラン中で冷却下、ブチリチウム200mlを添加し、30分間攪拌した。次いで、この溶液にクロロメチルトリメチルシラン34.7gを加え、攪拌後加熱還流した。この溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液160mlを加え、さらにジエチルエーテル130mlを加えた後、有機層を減圧濃縮(60℃, 400torr)し、微黄色の液体としてブチニルトリメチルシリルメチルアセチレン(以下「BuTMSMA」と略記する。)

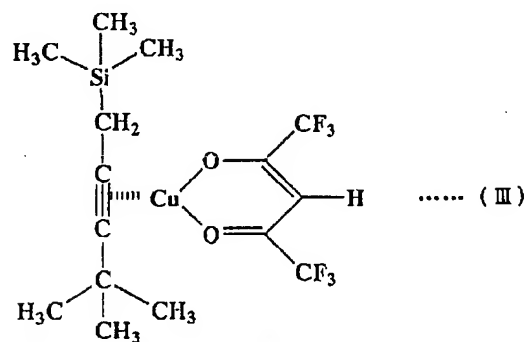
15.2gを得た。得られた有機化合物の同定は、下記NMRの結果により行った。

【0023】 $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) ;  $\delta$  2.81(S, 2H), 1.54(S, 9H), 1.21(S, 9H)

次いで、酸化銅 (I) 8.20gに十分に窒素脱気を行った乾燥塩化メチレン150mlを注ぎ、サスペンション溶液とした。これにブチニルトリメチルシリルメチルアセチレン4.65gを激しく攪拌しながら添加し、更に、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン8.47gを1滴づつ滴下ロートより滴下した。反応系を4時間攪拌した後、窒素気流下で濾過し、濾液を35℃減圧下で留置し、濃緑色の液体を得た。精製は、カラムクロマトグラフィーにより行い、明黄色の液体である下記構造式 (III) で示される本発明の有機銅化合物：(ブチニルトリメチルシリルメチルアセチレン) (1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオナト) 銅 (I) (以下「(BuTMSMA) (hfac) Cu」と略記する。) を7.2g得た。

【0024】

【化4】



【0025】得られた有機銅化合物の同定は、下記NMRの結果により行った。

【0026】 $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>) ;  $\delta$  2.62(S, 2H), 6.10(S, 1H), 1.51(S, 9H), 1.61(S, 9H)

また、比較のため上記のブチニルトリメチルシリルメチルアセチレンの代わりに、2-ブチンを用いたこと以外は同一の条件で、前記構造式 (II) で示される従来の有機銅化合物 (2-Bu) (hfac) Cuを合成した。

【0027】図2, 3に、得られた本発明有機銅化合物 (BuTMSMA) (hfac) Cu (図2) 及び従来の有機銅化合物 (2-Bu) (hfac) Cu (図3) の気化特性を評価する目的で熱重量曲線 (昇温速度10℃/min, 乾燥アルゴン雰囲気) を示した。

【0028】② 銅薄膜の蒸着

本発明有機銅化合物及び従来の有機銅化合物を各々用いて、図1に示す装置により、熱分解型MOCVD法に従って、下記条件にて銅薄膜の作製を行い、10分毎の膜厚を測定した。膜厚は、膜の断面SEM像から測定した。この測定結果を表1に示した。

【0029】基板；25mm角のSi基板上にTiNを  
100nm厚さにスパッタ法により蒸着した基板  
基板温度；250℃  
気化温度；50℃

圧力；2 torr

キャリアガスの流量；100ccmのAr

【0030】

【表1】

種 別	構造式	膜 厚 (μm)					
		10分 経過後	20分 経過後	30分 経過後	40分 経過後	50分 経過後	60分 経過後
本発明有機銅化合物	(Ⅱ)	1.71	3.35	5.07	6.64	8.30	9.88
従来有機銅化合物	(Ⅲ)	1.45	2.88	4.16	5.01	6.10	7.03

### 【0031】③ 考察

図2、3に示される結果から次のことが明らかである。即ち、本発明有機銅化合物は室温から約140℃までの温度で完全に気化させることが可能であるが、一方、従来有機銅化合物は気化終了の際、約10%程の残留物が生成している。このことから、本発明有機銅化合物は、気化の際の熱安定性に優れることが明らかである。

【0032】また、表1より、次のことが明らかである。即ち、本発明有機銅化合物は、成膜時間に対しほぼ一定の割合で膜厚が増加し、かつ、その成膜速度も従来有機銅化合物に比べて速いのに対し、従来有機銅化合物の場合は、成膜時間において30分を超えた頃から成膜量の減少傾向が顕著になる。

【0033】なお、本発明有機銅化合物を用いた場合は、図1に示す装置の気化容器内には分解銅の生成が見られなかったのに対し、従来有機銅化合物の場合には分解銅の生成が認められた。これより、本発明有機銅化合物は、気化容器内で分解することなしに成膜時間に対し一定の速度で気化し、また、従来有機銅化合物より気化の際の熱安定性、揮発性に優れた有機銅化合物であることを示している。

### 【0034】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の蒸気圧の高

い有機金属化学蒸着による銅薄膜形成用有機銅化合物は、室温付近で液体で、安定な気化速度を有し、かつ気化の際の熱安定性に優れているので、MOCVD法による均一かつ緻密な銅薄膜成膜原料として極めて有用であり、半導体装置の配線材料等として有用な銅薄膜の製造に有効に利用することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】熱分解型MOCVD法を説明する装置の概略断面図である。

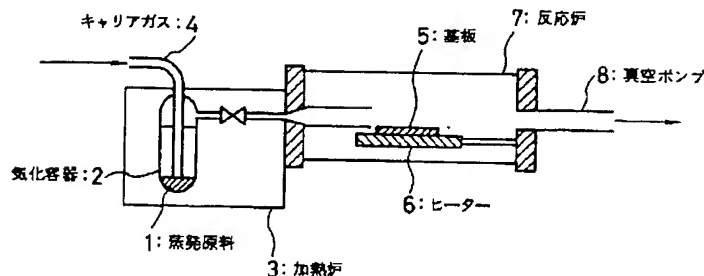
【図2】本発明有機銅化合物の熱重量曲線を示すグラフである。

【図3】従来有機銅化合物の熱重量曲線を示すグラフである。

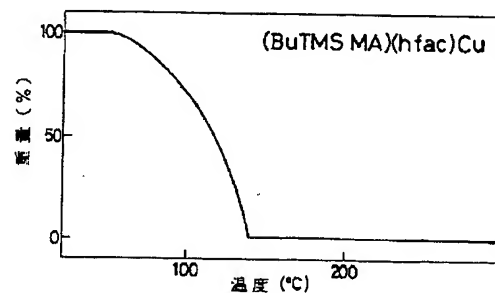
### 【符号の説明】

- 1 蒸着原料
- 2 気化容器
- 3 加熱炉
- 4 キャリアガス導入配管
- 5 基板
- 6 ヒーター
- 7 反応炉
- 8 真空引配管

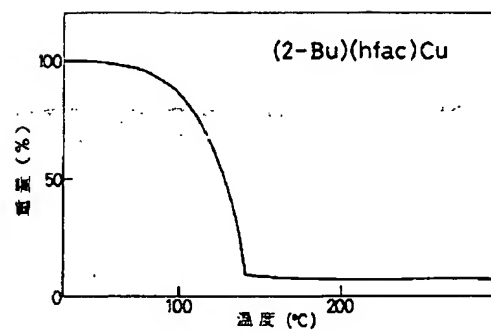
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 正光

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 小木 勝実

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社中央研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**